

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Juni 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/49754 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 19/02**, C01B 33/107
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13498
- (22) Internationales Anmeldedatum:
21. November 2001 (21.11.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 63 863.5 21. Dezember 2000 (21.12.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **SOLARWORLD AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; Kurt-Schumacher-Strasse 8-9, 53113 Bonn (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **PFAFFELHUBER, Matthias [DE/DE]**; Gellerstrasse 1 Drive, 51373 Leverkusen (DE). **WEBER, Rainer [DE/DE]**; Forststrasse 15A, 51519 Odenthal (DE).
- (74) Anwälte: **RAU, Albrecht usw.**; Königstrasse 2, 90402 Nürnberg (DE).



(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FLUIDISED BED REACTOR MADE OF A NICKEL-CHROME-MOLYBDENUM-ALLOY FOR THE SYNTHESIS OF TRICHLOROSILANE

(54) Bezeichnung: WIRBELBETTREAKTOR AUS EINER NICKEL-CHROM-MOLYBDÄN-LEGIERUNG FÜR DIE TRICHLORSILANSYNTHESSE

A1 (57) Abstract: The invention relates to a fluidised bed reactor for the production of trichlorosilane by reacting silicon with silicon tetrachloride, hydrogen and optionally hydrogen chloride at high pressure and at high temperature. According to the invention, the fluidised bed reactor is made of a nickel-chrome-molybdenum-(NiCrMo)-alloy with a chrome proportion of at least 5 wt. %, an iron proportion of less than 4 wt. % and an additional proportion of 0 - 10 wt. % consisting of other alloy elements on at least one side thereof facing towards the reaction chamber. The invention also relates to a method for producing trichlorosilane in said fluidised bed reactor and to the use of said trichlorsilane.

WO 02/49754 A1 (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Wirbelbettreaktor für die Herstellung von Trichlorsilan durch Umsetzung von Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff bei hohem Druck und hoher Temperatur, wobei der Wirbelbettreaktor mindestens auf der Seite, die dem Reaktionsraum zugewandt ist, aus einer Nickel-Chrom-Molybdän-(NiCrMo)-Legierung mit einem Chromanteil von mindestens 5 Gew.-%, einem Eisenanteil von weniger als 4 Gew.-% und einem zusätzlichen Anteil von 0 - 10 Gew.-% weiter Legierungselemente besteht, ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan in diesem Wirbelbettreaktor und die Verwendung des Trichlorsilans.

WIRBELBETTREAKTOR AUS EINER NICKEL-CHROM-MOLYBDÄN-LEGIERUNG FÜR DIE
TRICHLORSILANSYNTHESSE

- Die vorliegende Erfindung betrifft einen Wirbelbettreaktor für die Herstellung von
5 Trichlorsilan durch Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff bei hohem Druck und hoher Temperatur, ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan in diesem Wirbelbettreaktor und die Verwendung des Trichlorsilans.
- 10 Trichlorsilan HSiCl_3 ist ein wertvolles Zwischenprodukt zur Herstellung von Reinst-Silicium, von Dichlorsilan H_2SiCl_2 , von Silan SiH_4 und von Organosiliciumverbindungen, die z.B. als Haftvermittler Verwendung finden. Zu seiner Herstellung werden technisch verschiedene Verfahrenswege genutzt.
- 15 Aus EP 658 359 A2 und DE 196 54 154 A1 ist die Hydrierung von Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff entweder bei hoher Temperatur oder in Gegenwart von Katalysatoren bekannt.
- 20 In US-A-4,676,967 ist die Herstellung von Trichlorsilan durch Umsetzung von Silicium mit Chlorwasserstoff in einem Wirbelbett bei einer Temperatur von ca. 300°C erwähnt. Es wird eine Mischung erhalten, die neben etwa 85 % Trichlorsilan auch Siliciumtetrachlorid, Dichlorsilan, Metallhalide und Polysilane enthält. Zur Durchführung des Verfahrens werden vergleichsweise große Reaktoren benötigt. Darüber hinaus ist die Entsorgung der Nebenprodukte, insbesondere der Polysilane
25 aufwendig.
- Die Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff zu Trichlorsilan im Temperaturbereich von 400°C bis 600°C ist aus „Studies in Organic Chemistry 49, Catalyzed Direct Reactions of Silicon, Elsevier, 1993, S.450 bis 457“,
30 US-A-4,676,967 und CA-A-1,162,028 bekannt. Dieser Verfahrensweg hat besondere Bedeutung in den Fällen erlangt, in denen die Weiterverarbeitung des Trichlorsilans

zwangsläufig zu einer Erzeugung von Siliciumtetrachlorid führt, weil dann der Zwangsanfall an Siliciumtetrachlorid direkt nutzbringend in Trichlorsilan rückumgewandelt werden kann. Das ist beispielsweise der Fall bei der Herstellung von Dichlorsilan und von Silan durch Disproportionierung von Trichlorsilan.

5

Dieses Verfahren kann als Teilschritt in verschiedene umfassendere kontinuierliche Prozesse integriert werden, z.B. in Prozesse zur Silan- oder Reinst-Silicium-Erzeugung.

10

Beispielsweise werden in US-A-4,676,967 und CA-A-1,162,028 Verfahren zur Herstellung hochreinen Silans und von Reinst-Silicium offenbart, wobei in einem ersten Schritt die Umsetzung von metallurgischem Silicium mit Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid zu Trichlorsilan erfolgt. Die Reaktion wird bei Temperaturen von etwa 400 bis 600°C und unter erhöhtem Druck größer 100 psi (6,89 bar) durchgeführt. Die

15

Umsetzung unter erhöhtem Druck ist notwendig, um die Ausbeute an Trichlorsilan zu erhöhen. Im nachfolgenden Schritt erfolgt die Disproportionierung von Trichlorsilan zu Silan. Dabei entsteht zwangsläufig Siliciumtetrachlorid, das rezykliert und erneut der Umsetzung mit Wasserstoff und metallurgischem Silicium zugeführt wird. Das hergestellte Silan kann schließlich thermisch zu Reinst-Silicium und Wasserstoff

20

zersetzt werden.

25

Die Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von Trichlorsilan in einem Wirbelbettreaktor, die entstehenden Produkte und Nebenprodukte, insbesondere Chlorwasserstoff und der durch die im Wirbelbett fluidisierten Siliciumteilchen verursachte Abrieb stellen hohe Anforderungen an die Beständigkeit der Konstruktionswerkstoffe für den Reaktor und der vor- und nachgeschalteten Anlagenteile, wie beispielsweise Zyklone oder Wärmetauscher.

30

Gemäß „Mui, J.Y.P., Corrosion (Houston), 41 (2), 63-69“ und „Studies in Organic Chemistry 49, Catalyzed Direct Reactions of Silicon, Elsevier, 1993, S.454“ sind bei einer Reaktionstemperatur von 500°C chrom- und/oder molybdänhaltige Werkstoffe

wie Edelstahl, Incoloy® 800H und Hastelloy® B-2 und bei einer Reaktionstemperatur von 820 K (547°C) die Fe-Basislegierung Incoloy® 800H und die Nickel-Basislegierung Hastelloy® C-276 geeignete Konstruktionswerkstoffe für den Wirbelbettreaktor. Insbesondere die Ni-Basislegierungen sind jedoch nicht uneingeschränkt als Werkstoffe für Druckbehälter einsetzbar, insbesondere da es bei hohen Temperaturen zu einer Versprödung der Werkstoffe kommt. Bei höheren Reaktionstemperaturen, die für die Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff förderlich sind, müssen gemäß „Studies in Organic Chemistry 49, Catalyzed Direct Reactions of Silicon, Elsevier, 1993, S.454“ die Werkstoffe mit einer Beschichtung aus Siliciumcarbid (SiC) vor zu starker Korrosion geschützt werden, was die Kosten von derart aufgebauten Wirbelbettreaktoren drastisch erhöht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan in einem Wirbelbettreaktor und einen geeigneten Wirbelbettreaktor zur Verfügung zu stellen, wobei der Wirbelbettreaktor aus einem Material besteht, das eine gute Korrosionsbeständigkeit bei der Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff bei hohem Druck und hoher Temperatur ($T \geq 550^\circ\text{C}$) aufweist.

Es wurde nun gefunden, dass Wirbelbettreaktoren aus NiCrMo-Legierungen mit einem ausreichend hohen Chromanteil, einem Eisenanteil von weniger als 4 Gew.-%, berechnet als Metall, und einem zusätzlichen Anteil von 0 - 10 Gew.-%, berechnet als Element, weiterer Legierungselemente bei den Reaktionsbedingungen der Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff eine überlegene Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Wirbelbettreaktor für die Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff, der dadurch gekennzeichnet ist, dass der Wirbelbettreaktor mindestens auf der Seite, die dem Reaktionsraum zugewandt ist, aus einer NiCrMo-Legierung mit einem Chromanteil von mindestens 5

Gew.-%, einem Eisenanteil von weniger als 4 Gew.-% und einem zusätzlichen Anteil von 0 - 10 Gew.-% weiterer Legierungselemente besteht.

5 Wirbelbettreaktoren, die mindestens auf der Seite, die dem Reaktionsraum zugewandt ist, aus NiCrMo-Legierungen mit einem Chromanteil von mindestens 5 Gew.-%, einem Eisenanteil von 0 – 1,5 Gew.-% und einem zusätzlichen Anteil von 0 bis 10 Gew.-% weiterer Legierungselemente bestehen, sind besonders geeignet.

10 Geeignete NiCrMo-Legierungen sind beispielsweise unter den Handelsnamen Inconel® 617, Inconel® 625, Alloy 59 und MITSUBISHI ALLOY® T21 im Markt verfügbar. Bevorzugt wird als Werkstoff Alloy 59 oder MITSUBISHI ALLOY® T21 verwendet.

15 Bevorzugt sind Wirbelbettreaktoren, bei denen NiCrMo-Legierungen mit einem Chromanteil von mindestens 5 Gew.-%, einem Eisenanteil von weniger als 4 Gew.-% und einem zusätzlichen Anteil von 0 - 10 Gew.-% weiterer Legierungselemente in Form einer korrosionsbeständigen Walz-, Spreng- oder Schweißplattierung auf einem im vorliegenden Medium nicht oder nicht hinreichend korrosionsbeständigen metallischen Werkstoff (warmfeste Werkstoffe, Fe- oder Ni-Basislegierung) aufgebracht sind.

25 Besonders bevorzugt sind Wirbelbettreaktoren, bei denen NiCrMo-Legierungen mit einem Chromanteil von mindestens 5 Gew.-%, einem Eisenanteil von 0 – 1,5 Gew.-% und einem zusätzlichen Anteil von 0 - 10 Gew.-% weiterer Legierungselemente in Form einer korrosionsbeständigen Walz-, Spreng- oder Schweißplattierung, aus z.B. Alloy 59, auf einem im vorliegenden Medium nicht oder nicht hinreichend korrosionsbeständigen metallischen Werkstoff (warmfeste Werkstoffe, Fe- oder Ni-Basislegierung) aufgebracht sind.

30 Bei Einsatz der erfundungsgemäßen Wirbelbettreaktoren, z.B. aus Inconel® 617, oder mit einer korrosionsbeständigen Walz-, Spreng- oder Schweißplattierung, aus z.B.

Alloy 59, auf einem im vorliegenden Medium nicht oder nicht hinreichend korrosionsbeständigen metallischen Werkstoff (warmfeste Werkstoffe, Fe- oder Ni-Basislegierung), ist ein dauerhafter Betrieb der Wirbelbettreaktoren zur Herstellung von Trichlorsilan auch bei Temperaturen oberhalb von 600°C möglich.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff bei einem Druck von 20 bis 40 bar, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reaktion bei einer Temperatur von 400 bis 800°C 10 in einem erfindungsgemäßen Wirbelbettreaktor durchgeführt wird.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Druck von 30 bis 40 bar durchgeführt.

15

Eine Reaktionstemperatur von 500 bis 700°C ist bevorzugt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann beliebiges Silicium eingesetzt werden. Es kann beispielsweise ein metallurgisches Silicium eingesetzt werden. Unter metallurgischem Silicium wird dabei Silicium verstanden, das bis etwa 3 Gew.-% Eisen, 0,75 20 Gew.-% Aluminium, 0,5 Gew.-% Calcium und weitere Verunreinigungen enthalten kann, wie sie üblicherweise in Silicium zu finden sind, das durch carbothermische Reduktion von Silicium gewonnen wurde.

Vorzugsweise wird das Silicium in granularer Form, besonders bevorzugt mit einem 25 mittleren Korndurchmesser von 10 bis 1000 µm, insbesondere bevorzugt von 100 bis 600 µm, eingesetzt. Der mittlere Korndurchmesser wird dabei als Zahlenmittel der Werte bestimmt, die sich bei einer Siebanalyse des Siliciums ergeben.

Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Siliciumtetrachlorid kann bei der erfindungsgemäßen Umsetzung beispielsweise 0,25:1 bis 4:1 betragen. Bevorzugt ist ein Molverhältnis von 0,6:1 bis 2:1.

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung kann Chlorwasserstoff zugegeben werden, wobei die Menge an Chlorwasserstoff in weiten Bereichen variiert werden kann. Bevorzugt wird Chlorwasserstoff in einer solchen Menge zugegeben, dass ein Molverhältnis von Siliciumtetrachlorid zu Chlorwasserstoff von 1:0 bis 1:10, besonders bevorzugt von 1:0 bis 1:1 resultiert.

Bevorzugt wird mit Zugabe von Chlorwasserstoff gearbeitet.

Es ist möglich, beim erfindungsgemäßen Verfahren einen Katalysator zuzugeben. Als Katalysator können prinzipiell alle für die Umsetzung von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff bekannten Katalysatoren eingesetzt werden.

Besonders geeignete Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind Kupferkatalysatoren und Eisenkatalysatoren. Beispiele hierfür sind Kupferoxidkatalysatoren (z.B. Cuprokat®, Hersteller Norddeutsche Affinerie), Kupferchlorid ($CuCl$, $CuCl_2$), Kupfermetall, Eisenoxide (z.B. Fe_2O_3 , Fe_3O_4), Eisenchloride ($FeCl_2$, $FeCl_3$) und deren Mischungen.

Bevorzugte Katalysatoren sind Kupferoxidkatalysatoren und Eisenoxidkatalysatoren.

Es ist auch möglich, Mischungen aus Kupfer- und/oder Eisenkatalysatoren mit weiteren katalytisch aktiven Bestandteilen einzusetzen. Solche katalytisch aktiven Bestandteilen sind beispielsweise Metallhalogenide, wie z.B. Chloride, Bromide oder Iodide des Aluminiums, Vanadiums oder Antimons.

Vorzugsweise beträgt die Menge an eingesetztem Katalysator berechnet als Metall 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Silicium.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Trichlorsilan kann beispielsweise zur Herstellung von Silan und/oder Reinst-Silicium verwendet werden.

Demnach betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Silan
5 und/oder Reinst-Silicium ausgehend von Trichlorsilan, das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten wird.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in ein Gesamtverfahren zur Herstellung von Silan und/oder Reinst-Silicium integriert.

10 Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in ein Verfahren zur Herstellung von Silan und/oder Reinst-Silicium integriert, das aus folgenden Schritten besteht:

- 15 1. Trichlorsilan-Synthese nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit anschließender destillativer Isolierung des erzeugten Trichlorsilans und Rückführung des nicht umgesetzten Siliciumtetrachlorids und gewünschtenfalls des nicht umgesetzten Wasserstoffs.
- 20 2. Disproportionierung des Trichlorsilans zu Silan und Siliciumtetrachlorid über die Zwischenstufen Dichlorsilan und Monochlorsilan an basischen Katalysatoren, vorzugsweise Amingruppen enthaltenden Katalysatoren, in apparativ zweistufiger oder einstufiger Ausführung und Rückführung des erzeugten, als Schwersieder anfallenden Siliciumtetrachlorids in die erste Verfahrensstufe.
- 25 3. Verwendung des Silans in der im vorangehenden Schritt anfallenden Reinheit oder Reinigung des Silans auf die vom weiteren Verwendungszweck geforderte Reinheit, vorzugsweise durch Destillation, besonders bevorzugt durch Destillation unter Druck.

30

und gegebenenfalls

4. thermische Zersetzung des Silans zu Reinst-Silicium, üblicherweise oberhalb 500°C. Neben der thermischen Zersetzung an elektrisch beheizten Reinst-Silicium-Stäben ist dazu die thermische Zersetzung in einem Wirbelbett aus Reinst-Silicium-Partikeln geeignet, besonders wenn die Herstellung von solar grade Reinst-Silicium angestrebt ist. Zu diesem Zweck kann das Silan mit Wasserstoff und/oder mit Inertgasen im Mol-Verhältnis 1:0 bis 1:10 gemischt werden.
- 5
- 10 Im Folgenden wird die hervorragende Eignung der erfundungsgemäß als Konstruktionsmaterial für einen Wirbelbettreaktor für die Reaktion von Silicium mit Silicium-tetrachlorid und Wasserstoff einzusetzenden Nickel-Chrom-Molybdän- (NiCrMo)-Legierungen mit einem Chromanteil von mindestens 5 Gew.-%, einem Eisenanteil von weniger als 4 Gew.-% und einem zusätzlichen Anteil von 0 - 10 Gew.-% weiterer Legierungselemente anhand eines Beispiels demonstriert.
- 15

Beispiel 1

Proben der in Tabelle 1 aufgeführten Werkstoffe wurden mit Schleifpapier (120er Körnung) geschliffen und in drei Versuchsreihen einem Gasstrom aus SiCl₄ und H₂ im Volumenverhältnis 3:2 bei 1 bar ausgesetzt. In der ersten Versuchsreihe wurden die Proben bei einer Temperatur von 600°C über eine Zeit von 400 h, in der zweiten Versuchsreihe bei einer Temperatur von 700°C über eine Zeit von 400 h und in der dritten Versuchsreihe bei einer Temperatur von 600°C über 1000 h dem Gasstrom ausgesetzt. Die Werkstoffe AISI 316L, Hastelloy® C-276 und Hastelloy® B-3 sind keine erfindungsgemäß einzusetzenden Werkstoffe und wurden zu Vergleichszwecken untersucht.

Die Strömungsgeschwindigkeit lag bei den unterschiedlichen Versuchen bei 2,8 bis 11,5 l/h.

15

Tabelle 1

Eingesetzte Werkstoffe, wesentliche Legierungselemente (Angaben in Gew.-%)

W.-Nr.: Werkstoffnummer

Bal.: auf 100 Gew.-% fehlender Anteil.

20

Werkstoff	W.-Nr.	Cr	Mo	Ni	Fe	Nb/Ta	Co	W	Si	Al
AISI 316L		18,5	2,1	11,25	Bal.					1
Hastelloy® C-276	2.4819	15,2	15,54	Bal.	6,71			3 - 4	<0,01	
Hastelloy® B-3		<1,5	28,5	Bal.	1,5		<3		<0,1	
Inconel® 625	2.4856	22,45	8,88	Bal.	1,65	3,5	0,6		0,06	0,13
Alloy 59	2.4605	22,5	15,9	Bal.	0,23				0,02	0,25
MITSUBISHI ALLOY® T21		18-20	18-20	Bal.	<1,0				0,08	

Nach der Behandlung der Proben wurde mittels eines metallographischen Schliffs die Dicke der Korrosionsschicht einschließlich des Bereichs der inneren Schädigung des Werkstoffes bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Werkstoff	Schichtdicke + innere Schädigung [µm] 600°C, 400 h	Schichtdicke + innere Schädigung [µm] 600°C, 1000 h	Schichtdicke + innere Schädigung [µm] 700°C, 400 h
AISI 316L	100	135	200
Hastelloy® C- 276	35	45	75
Hastelloy® B-3	75	-	175
Inconel® 625	25	30	50
Alloy 59	20	30	40
MITSUBISHI ALLOY® T21	-	20	-

Patentansprüche:

1. Wirbelbettreaktor für die Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirbelbettreaktor mindestens auf der Seite, die dem Reaktionsraum zugewandt ist, aus einer Nickel-Chrom-Molybdän- (NiCrMo)-Legierung mit einem Chromanteil von mindestens 5 Gew.-%, einem Eisenanteil von weniger als 4 Gew.-% und einem zusätzlichen Anteil von 0 - 10 Gew.-% weiterer Legierungselemente besteht.
- 10 2. Wirbelbettreaktor gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die NiCrMo-Legierung einen Eisenanteil von 0 – 1,5 Gew.-% aufweist.
- 15 3. Wirbelbettreaktor gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die NiCrMo-Legierung in Form einer korrosionsbeständigen Walz-, Spreng- oder Schweißplattierung auf einem metallischen Werkstoff aufgebracht ist.
- 20 4. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan durch Reaktion von Silicium mit Siliciumtetrachlorid, Wasserstoff und gegebenenfalls Chlorwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einem Druck von 20 bis 40 bar und einer Temperatur von 400 bis 800°C in einem Wirbelbettreaktor gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 durchgeführt wird.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Druck von 30 bis 40 bar gearbeitet wird.
6. Verfahren gemäß wenigstens eines der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur von 500 bis 700°C gearbeitet wird.

- 12 -

7. Verfahren zur Herstellung von Silan und/oder Reinst-Silicium, dadurch gekennzeichnet, dass von Trichlorsilan ausgegangen wird, das gemäß wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 6 erhalten wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	rial Application No
PCT/EP 01/13498	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J19/02 C01B33/107

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 36 40 172 C (HÜLS TROISDORF AG) 18 August 1988 (1988-08-18) column 1, line 29 - line 34 column 3, line 2 - line 8 column 1, line 23 - line 28 ----	1,4,7
X	MUI J Y P: CORROSION, vol. 41, no. 2, 28 February 1985 (1985-02-28), pages 63-69, XP001069372 cited in the application page 68, column 2; table 1 ----	1,4,7
X	EP 0 563 720 A (KRUPP VDM GMBH) 6 October 1993 (1993-10-06) abstract ----	1,4 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 2002

Date of mailing of the international search report

06/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomasson, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No

PCT/EP 01/13498

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 677 480 A (CALIFORNIA RESEARCH CORP) 13 August 1952 (1952-08-13) page 3, line 23 - line 33; figure 1 -----	1
X	US 5 944 981 A (SIEVERT JAMES BERNARD) 31 August 1999 (1999-08-31) abstract -----	1
X	US 3 651 121 A (DUKE ROY B ET AL) 21 March 1972 (1972-03-21) column 4, line 1 - line 12 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 01/13498

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 3640172	C	18-08-1988	DE	3640172 C1	18-08-1988
EP 0563720	A	06-10-1993	DE	4210997 C1	14-01-1993
			AU	3553793 A	07-10-1993
			BR	9301417 A	05-10-1993
			CN	1078267 A	10-11-1993
			CZ	282191 B6	14-05-1997
			EP	0563720 A1	06-10-1993
			FI	931485 A	03-10-1993
			HU	65000 A2	28-03-1994
			JP	6212326 A	02-08-1994
			MX	9301786 A1	31-01-1994
			NO	931048 A	04-10-1993
			PL	171499 B1	30-05-1997
			SK	28593 A3	10-11-1993
			ZA	9301990 A	19-10-1993
GB 677480	A	13-08-1952	NONE		
US 5944981	A	31-08-1999	AU	8373398 A	17-05-1999
			WO	9921939 A1	06-05-1999
US 3651121	A	21-03-1972	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter
ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/13498

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J19/02 C01B33/107

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 36 40 172 C (HÜLS TROISDORF AG) 18. August 1988 (1988-08-18) Spalte 1, Zeile 29 – Zeile 34 Spalte 3, Zeile 2 – Zeile 8 Spalte 1, Zeile 23 – Zeile 28 —	1, 4, 7
X	MUI J Y P: CORROSION, Bd. 41, Nr. 2, 28. Februar 1985 (1985-02-28), Seiten 63-69, XP001069372 in der Anmeldung erwähnt Seite 68, Spalte 2; Tabelle 1 —	1, 4, 7
X	EP 0 563 720 A (KRUPP VDM GMBH) 6. Oktober 1993 (1993-10-06) Zusammenfassung —	1, 4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
17. April 2002	06/05/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Thomasson, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/13498	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 677 480 A (CALIFORNIA RESEARCH CORP) 13. August 1952 (1952-08-13) Seite 3, Zeile 23 - Zeile 33; Abbildung 1 ----	1
X	US 5 944 981 A (SIEVERT JAMES BERNARD) 31. August 1999 (1999-08-31) Zusammenfassung ----	1
X	US 3 651 121 A (DUKE ROY B ET AL) 21. März 1972 (1972-03-21) Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 12 ----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter... ... als Aktenzeichen

PCT/EP 01/13498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3640172	C	18-08-1988	DE	3640172 C1		18-08-1988
EP 0563720	A	06-10-1993	DE	4210997 C1	14-01-1993	
			AU	3553793 A	07-10-1993	
			BR	9301417 A	05-10-1993	
			CN	1078267 A	10-11-1993	
			CZ	282191 B6	14-05-1997	
			EP	0563720 A1	06-10-1993	
			FI	931485 A	03-10-1993	
			HU	65000 A2	28-03-1994	
			JP	6212326 A	02-08-1994	
			MX	9301786 A1	31-01-1994	
			NO	931048 A	04-10-1993	
			PL	171499 B1	30-05-1997	
			SK	28593 A3	10-11-1993	
			ZA	9301990 A	19-10-1993	
GB 677480	A	13-08-1952	KEINE			
US 5944981	A	31-08-1999	AU	8373398 A	17-05-1999	
			WO	9921939 A1	06-05-1999	
US 3651121	A	21-03-1972	KEINE			